

**JP4180559**

Publication Title:

**PRODUCTION OF HIGH CORROSION RESISTANT STAINLESS STEEL**

Abstract:

**PURPOSE:**To produce high corrosion resistant stainless steel stable in a range over a long period by introducing oxygen ions into the surface layer of stainless steel while stepwise changing acceleration voltage between high voltage and low voltage, and specifying the introduction amount of oxygen ions.

**CONSTITUTION:**Introducing treatment of oxygen ions is performed on the surface layer of stainless steel. In this case, the acceleration voltage in introduction of oxygen ions is stepwise changed to a low voltage from not higher than 30keV till a high voltage not lower than 100keV or to a high voltage from not lower than 100keV till a low voltage not higher than 30keV. Furthermore, the introduction amount of oxygen ions due to acceleration voltage in the respective steps is regulated to  $\geq 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Moreover, the whole introduction amount of oxygen ions is regulated to  $\geq 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Thereby oxide is formed to the deep position of the surface layer. Accordingly, high corrosion resistant stainless steel is obtained which is extremely low in the eluted amount of metal in a passive electric potential region and capable of maintaining corrosion resistance in a range over a long period.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月26日

C 23 C 14/48  
14/089046-4K  
9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高耐食性ステンレス鋼の製造方法

⑯ 特 願 平2-310618

⑰ 出 願 平2(1990)11月15日

⑱ 発 明 者 梶 村 治 彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 穂上 照忠 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐食性ステンレス鋼の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

表面層に酸素イオン注入処理を施す高耐食性ステンレス鋼の製造方法であって、酸素イオン注入処理の加速電圧を100keV以上の高電圧から30keV以下の低電圧に、あるいは30keV以下の低電圧から100keV以上の高電圧に段階的に変化させ、各段階の加速電圧による酸素イオン注入量を $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上で、かつ、酸素イオンの全注入量を $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上とすることを特徴とする高耐食性ステンレス鋼の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高耐食性ステンレス鋼の製造方法、特に、微量の金属溶出が問題となる食品工業、半導体製造工業、あるいは原子力発電等の分野で用いられる金属溶出の極めて少ない高耐食性ステンレス鋼の製造方法に関する。

(従来の技術)

ステンレス鋼は耐食材料として種々の分野で幅広く用いられているが、食品工業、半導体製造工業などの分野においては、腐食により極微量の金属が溶出しても製品の品質を劣化させるので問題となる。また、原子力発電所においては、冷却水中に溶出した微量の金属元素が炉内において放射化し、ステンレス鋼等の使用鋼材の腐食に伴い形成される腐食生成物である表面酸化皮膜中に取り込まれるか、あるいは付着し、これによって設備の検査などの際に作業者が被曝するという健康上の問題がある。

ステンレス鋼はもともと耐食性を発揮する不動態電位域において用いられているが、上記のように微量であっても金属の溶出が問題となる工業分野においては、金属溶出の極めて少ない、より耐食性の良い材料の開発が望まれる。

従来、このような極微量の金属溶出を抑制する方法として、電解研磨による方法、酸性性雰囲気中での高温熱処理により酸化皮膜を形成させる方

法(特公平2-127449号公報)、硝酸処理により酸化皮膜を形成させる方法(特公平1-56719号公報)、などが提案されている。

また、耐食性を向上させる一般的な方法として、高耐食性のセラミックスで金属表面を被覆する方法やCrなどの金属イオンを素地金属表面に注入する方法なども考えられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、電解研磨や酸化性雰囲気における高温熱処理、あるいは硝酸処理では金属溶出に対する抑制効果は十分ではない。すなわち、これらの方法はいずれも鋼表面における腐食反応あるいは気体との平衡反応により不動態皮膜(酸化物)を形成させる方法であって、溶液中であればCrの酸化物主体の不動態皮膜が形成され、気体中であれば酸素との親和力が大きい元素ほど酸化されやすく、ステンレス鋼の場合まずCrの酸化物が生成する。しかし、不動態皮膜の形成反応が溶液中あるいは気体中での平衡反応であるので、十分な耐食性を有する皮膜組成とすることが困難であ

る。また、酸化処理などでは欠陥部分が生じやすく、皮膜に割れが入ったり、ポーラス(多孔質)になったりする場合があり、剥離の懸念もある。

また、高耐食性セラミックスでコーティングする方法は密着性に問題があり、使用中に剥離した場合には金属溶出により製品不良率が著しく増大する。Crなどの金属イオンを注入する方法では、イオン電流量を大きくできないので所定の性能を得るためには処理時間を長くしなければならず、処理コストが高くなる。

本発明の目的は、不動態電位域における金属溶出量が極めて小さく、かつ、その耐食性を長期にわたって持続させ得る高耐食性ステンレス鋼の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

一般に、金属の溶出は金属の表面における電気化学反応によって引き起こされる。従って、金属溶出を抑制するためにはこの電気化学反応を抑制するように表面を処理することが必要となる。金属の表面を酸化物で覆うと、酸化物は電気抵抗が

大きいので電気化学反応は生じにくく、腐食が抑制されると考えられる。

このような考え方のもとに、本発明者は、ステンレス鋼の表面に酸化物(Cr酸化物)を形成させる方法として酸素イオン注入法を適用し、熱平衡により定まる量を超える酸素イオンを鋼中に導入して表面のみならず内部にも酸化物を形成させる高耐食性ステンレス鋼の製造方法を提案した(特願平2-127449号)。

この方法によれば、金属溶出量の極めて小さい高耐食性ステンレス鋼を製造することができる。しかし、厳しい腐食環境下においては表面の酸化皮膜層が溶出し、耐食性が徐々に劣化する。

そこで本発明者は酸素イオン注入法についてさらに詳細に検討を重ねた結果、酸素イオンの加速電圧を高電圧から低電圧に、あるいは低電圧から高電圧に段階的に変化させることにより、耐食性を長期間維持し得ることを見出した。

本発明はこのような知見に基づいてなされたもので、その要旨は「表面層に酸素イオン注入処理

を施す高耐食性ステンレス鋼の製造方法であって、酸素イオン注入処理の加速電圧を100keV以上の高電圧から30keV以下の低電圧に、あるいは30keV以下の低電圧から100keV以上の高電圧に段階的に変化させ、各段階の加速電圧による酸素イオン注入量を $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>以上で、かつ、酸素イオンの全注入量を $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>以上とすることを特徴とする高耐食性ステンレス鋼の製造方法」にある。

本発明方法の対象となるのは、Cr含有量が13%以下、「%」は重量%を意味する)以上のステンレス鋼であって、例えばSUS 409、SUS 493などのフェライト系ステンレス鋼、SUS 304、SUS 316、SUS 310などのオーステナイト系ステンレス鋼である。なお、Alloy 600、Alloy 690など、Crを13%以上含有するNi基合金(これらも、本明細書では「ステンレス鋼」の範疇に含める)についてもこの方法は有効である。

前記の酸素イオン注入処理は、例えば、酸素ガスをフリーマン型イオン源でイオン化し、これを

質量分離器に送られ、所定の加速電圧で加速して注入する方法により行うことができる。

(作用)

一般に、耐食性の維持に必要なCrの不動態皮膜を形成させるには13%以上のCr含有量が必要である。Cr含有量が少ないと耐食性の維持に必要なCrの不動態皮膜が十分には形成されない。

第1図は、本発明方法による酸化物(Cr酸化物)皮膜の形成状況を従来の方法(例えば、酸処理あるいは酸化性雰囲気中での高温熱処理)による場合と比較して模式的に示した図である。同図において、酸処理による場合(a)図は、素地のステンレス鋼1の表面に形成される皮膜2は極めて薄いものである。また、熱処理による場合(b)図は、素地のステンレス鋼1の表面における平衡反応により酸化物皮膜3が形成されるので、主として鋼1の表面より外側に皮膜が成長する。しかし、前述のように均一な皮膜にはなりにくい。これに対して、本発明方法による場合(c)図は、表面反応によらず、酸素イオンに加速電圧をかけて多量の

酸素イオンを強制的に素地鋼中に打ち込むため、ステンレス鋼1の表面のみならず内部の酸素量を増大させ、均一な酸化物皮膜4を形成させることができる。

本発明で用いる酸素イオン注入法は、前記のように酸素イオンを強制的に、すなわち熱平衡により定まる量を超えて鋼中に導入し、酸化物を形成させることを特徴とする方法である。この酸化物(皮膜)は表面反応により形成されたものではなく、素地鋼と注入した酸素イオンとの反応により生じた層であって、欠陥がなく、割れが入ったり、剥離したりする恐れが全くない。

酸素イオンの全注入量は、前記の特開平2-127449号の明細書に記載したように、 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>未満では腐食抑制効果はほとんどないので、 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>以上とすることが必要である。酸素イオンの全注入量の上限は特に定める必要はないが、注入量が多くなると処理に長時間を要するので、通常は $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>程度が上限となる。

酸素イオンの注入深さは、例えば加速電圧120 keV、注入イオン量 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>で約2500 Åである。

注入する酸素イオン種としては、 $O^+$ および $O^{2+}$ のいずれでもよい。

注入前の試料の表面状態は特に定める必要はないが、平坦であるほど酸素イオンをより均一に注入することができる。表面粗さは中心線平均粗さ(Ra)で0.1 μm以下にするのが望ましい。

酸素イオンの加速電圧を高電圧から低電圧に、あるいは低電圧から高電圧に段階的に変化させるのは、酸素イオンの注入深さを段階的に変化させ、表面の浅い位置から深い位置までの表面層部分の深さ方向における注入酸素イオン量を均一化することで深さ方向の耐食性を均一化すると共に、最表面に高い注入酸素イオン量の層を形成させることによって、最表面から深い位置にわたって高い耐食性を付与し、これにより耐食性の長時間維持を可能とするためである。

加速電圧を高電圧側は100 keV以上、低電圧側は

30 keV以下とするのは、この条件から外れると耐食性を長期間維持するという点で効果が少ないからである。なお、加速電圧の下限は10 keVで、これ以下では注入効果よりもスパッタ効果が優勢となり、有効な注入はできない。

各段階の加速電圧における酸素イオン注入量を $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>以上とするのは、酸素イオン注入量がこれより少ないと、前記の加速電圧を段階的に変化させる注入処理によっても、注入酸素イオン量が深さ方向で均一にならず、耐食性の改善がはかばかしくないからである。

(実施例)

供試材として第1表に示すステンレス鋼およびNi基合金を用い、表面を粗さRa=0.01 μmまで研磨したのちアセトンで脱脂を行い、加速電圧を20~400 keVの範囲内で高電圧から低電圧へ、あるいは低電圧から高電圧へ段階的に変化させながら酸素イオン( $O^+$ )注入処理を行った。なお、比較のため、特定の加速電圧に固定した処理も行った。

I 表 (単位: wt.%)

供試材	C	Si	P	S	Ni	Cr	Fe
A	0.005	0.41	0.42	0.004	0.001	0.13	bal.
B	0.021	0.56	1.12	0.024	0.002	9.46	bal.
C	0.009	0.28	0.34	0.001	0.003	60.75	bal.

加速電圧の段階的な変化およびそれぞれの加速電圧における酸素イオンの注入量並びにそれらを合計した全注入量を第2表に示す。

酸素イオン注入後、5%硫酸中において定電位腐食試験を実施し、試験片に流れる腐食電流を測定した。金属の溶解は電気化学反応(例えば、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ,  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ ,  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ )であり、腐食電流は金属の溶出量に対応するので、この電流値を比較することにより金属溶出量の差を判定できる。なお、定電位腐食試験における設定電位は1.1V(飽和カロメル電極基準)である。この電位はステンレス鋼の不動電位領域外にあり、第2図に示すように、酸素イオン注入処理を行わない場合(破線)は試験直後から電流値が高い値を

示すのに対し、酸素イオン注入処理を行った場合(実線)は未処理と同じ電流値を示すまでに約20分を要する。この時間は酸素イオン注入処理により付与された耐食性が失われるまでに要する時間(耐食性持続時間)で、長時間の腐食試験を行わずに比較的短時間で耐食性を評価することができる。

測定結果を第2表に併せ示す。同表から、最低加速電圧を30keV以下、最高加速電圧100keV以上でかつ各電圧における注入量を $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>以上にし、しかも酸素イオンの全注入量を $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>以上にした本発明例(No. 1~8)においては、単独の加速電圧で注入処理をした場合(比較例No. 10、12~17および19)に比べ、耐食性持続時間が大幅に延びていることがわかる。

酸素イオンの加速電圧を段階的に変化させても、本発明方法で規定した条件から外れる場合(比較例No. 20~23)は耐食性持続時間は短かった。

(以下、余白)

第2表

No.	供試材	加速電圧 (kev)	注 入 量 (ions/cm <sup>2</sup> )	全注入量 (ions/cm <sup>2</sup> )	耐 食 性 持 続 時 間 (分)	
本 発 明 例	1	A	100 60 20	6.5×10 <sup>13</sup> 2.3×10 <sup>13</sup> 1.2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>17</sup>	35
	2	B	100 60 20	6.5×10 <sup>13</sup> 2.3×10 <sup>13</sup> 1.2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>17</sup>	38
	3	B	100 60 20	3.4×10 <sup>13</sup> 3.3×10 <sup>13</sup> 3.3×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>17</sup>	32
	4	B	20 60 100	3.4×10 <sup>13</sup> 3.3×10 <sup>13</sup> 3.3×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>17</sup>	31
	5	B	100 60 20	6.5×10 <sup>13</sup> 2.3×10 <sup>13</sup> 1.2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>16</sup>	20
	6	B	100 60 20	6.5×10 <sup>17</sup> 2.3×10 <sup>17</sup> 1.2×10 <sup>17</sup>	1×10 <sup>18</sup>	56
	7	B	400 200 100 50 20	1×10 <sup>17</sup> 1×10 <sup>17</sup> 1×10 <sup>17</sup> 1×10 <sup>17</sup> 1×10 <sup>17</sup>	5×10 <sup>17</sup>	48
	8	C	100 60 20	6.5×10 <sup>13</sup> 2.3×10 <sup>13</sup> 1.2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>17</sup>	42

第2表(続き)

No.	供試材	加速電圧 (kev)	注 入 量 (ions/cm <sup>2</sup> )	全注入量 (ions/cm <sup>2</sup> )	耐 食 性 持 続 時 間 (分)	
比 較 例	9	A	—	—	1	
	10	A	100	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	12
	11	B	—	—	—	1
	12	B	100	1 × 10 <sup>15</sup>	1 × 10 <sup>15</sup>	1
	13	B	20	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	14
	14	B	100	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	13
	15	B	100	1 × 10 <sup>16</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	8
	16	B	200	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	12
	17	B	400	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	9
	18	C	—	—	—	1
	19	C	100	1 × 10 <sup>17</sup>	1 × 10 <sup>17</sup>	18
	20	B	100 60 20	7.5 × 10 <sup>15</sup> 2 × 10 <sup>15</sup> 5 × 10 <sup>14</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	10
	21	B	20 60 100	3.4 × 10 <sup>14</sup> 3.3 × 10 <sup>14</sup> 3.3 × 10 <sup>14</sup>	1 × 10 <sup>15</sup>	2
	22	B	100 80 60	3.4 × 10 <sup>15</sup> 3.3 × 10 <sup>15</sup> 3.3 × 10 <sup>15</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	8
	23	B	80 50 20	3.4 × 10 <sup>15</sup> 3.3 × 10 <sup>15</sup> 3.3 × 10 <sup>15</sup>	1 × 10 <sup>16</sup>	7

(発明の効果)

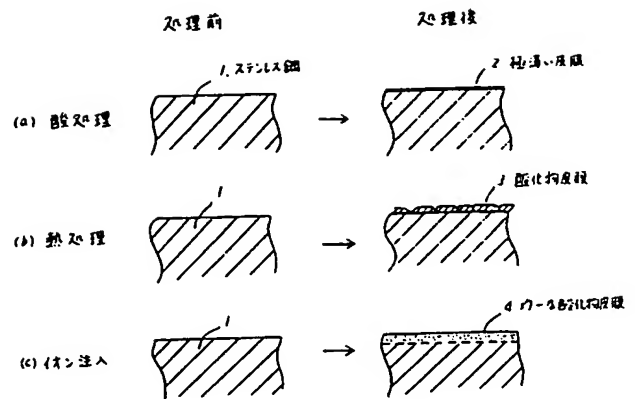
本発明方法によれば、不動電位域における金属溶出量が極めて小さく、かつ、その耐食性が長期にわたって持続する高耐食性ステンレス鋼を製造することができる。この鋼は食品工業、半導体製造工業などの微量の金属溶出が問題となる工業分野において、高耐食性材料として実用性の高いものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、鋼表面における酸化物の形成状況を示す断面模式図で、(a)図は酸処理による場合、(b)図は高温熱処理による場合、(c)図は本発明方法による場合である。

第2図は、実施例で用いた耐食性判定試験の説明図である。

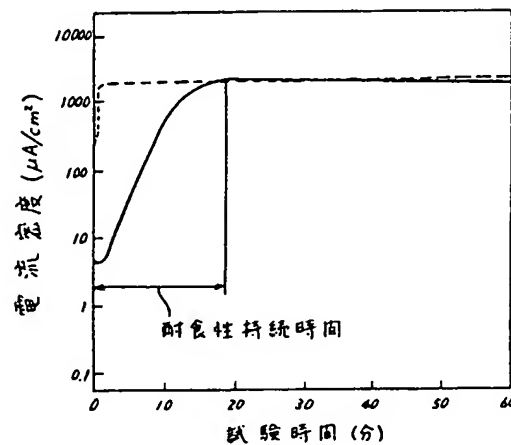
図1



出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 徳上照忠 (ほか1名)

図2



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04180559  
PUBLICATION DATE : 26-06-92

APPLICATION DATE : 15-11-90  
APPLICATION NUMBER : 02310618

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : KAJIMURA HARUHIKO;

INT.CL. : C23C 14/48 C23C 14/08

TITLE : PRODUCTION OF HIGH CORROSION RESISTANT STAINLESS STEEL

ABSTRACT : PURPOSE: To produce high corrosion resistant stainless steel stable in a range over a long period by introducing oxygen ions into the surface layer of stainless steel while stepwise changing acceleration voltage between high voltage and low voltage, and specifying the introduction amount of oxygen ions.

CONSTITUTION: Introducing treatment of oxygen ions is performed on the surface layer of stainless steel. In this case, the acceleration voltage in introduction of oxygen ions is stepwise changed to a low voltage from not higher than 30keV till a high voltage not lower than 100keV or to a high voltage from not lower than 100keV till a low voltage not higher than 30keV. Furthermore, the introduction amount of oxygen ions due to acceleration voltage in the respective steps is regulated to  $\geq 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Moreover, the whole introduction amount of oxygen ions is regulated to  $\geq 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Thereby oxide is formed to the deep position of the surface layer. Accordingly, high corrosion resistant stainless steel is obtained which is extremely low in the eluted amount of metal in a passive electric potential region and capable of maintaining corrosion resistance in a range over a long period.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio